

**IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE**

Re: Application of: **SCHMOHL**  
Serial No.: To Be Assigned  
Filed: Herewith  
For: **PRINTING FORM AND METHOD FOR  
MODIFYING ITS WETTING PROPERTIES**

**LETTER RE: PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

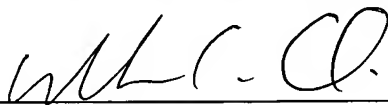
December 11, 2003

Sir:

Applicant hereby claims priority of U.S. Provisional Patent Application No. 60/438,674, filed January 8, 2003 and German Patent Application No. 102 60 114.3, filed December 19, 2002.

Respectfully submitted,

DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC

By \_\_\_\_\_

William C. Gehris  
Reg. No. 38,156

Davidson, Davidson & Kappel, LLC  
485 Seventh Avenue, 14<sup>th</sup> Floor  
New York, New York 10018  
(212) 736-1940

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 60 114.3

**Anmeldetag:** 19. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Heidelberger Druckmaschinen Aktiengesellschaft,  
Heidelberg, Neckar/DE

**Bezeichnung:** Druckform und Verfahren zum Ändern ihrer Be-  
netzungseigenschaften

**IPC:** B 41 C 1/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Brosig', written over the printed name 'Brosig'.

Brosig

### **Druckform und Verfahren zum Ändern ihrer Benetzungseigenschaften**

Die Erfindung betrifft eine Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist und ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die

5 hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten Zustand verschiedenen chemischen Zustand, aufweisen. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, wobei die Oberfläche in

10 einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge aller Bereiche der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche gebracht wird.

Aus dem Dokument US 3,678,852 ist eine Druckform bekannt, welche mit einem

15 amorphen Halbleiter beschichtet ist. Der ungeordnete amorphe Zustand des Halbleiters lässt sich mit Hilfe eines Laserstrahls in einen höhergeordneten kristallinen Zustand verändern. Im kristallinen Zustand ist die Halbleiteroberfläche rauer, so dass die Umordnung der Halbleiteroberfläche dazu führt, dass Flüssigkeiten im Bereich der raueren Oberfläche besser haften als in den amorphen glatten Bereichen. Eine gemäß diesem

20 Verfahren hergestellte Druckform ist durch die Mindestgröße der kristallinen Bereiche beschränkt.

Aus dem Dokument WO 00/21753 ist bekannt, dass eine Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, in einen ersten chemischen Zustand mit einer ersten

25 Benetzungseigenschaft und in einen zweiten chemischen Zustand mit einer zweiten Benetzungseigenschaft gebracht werden kann. Die lokale Benetzungseigenschaft, also die lokale hydrophile bzw. hydrophobe Benetzungseigenschaft der Druckform, kann über die Veränderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche mit entsprechenden unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften kontrolliert werden. Zunächst wird eine

30 Oberfläche mit einer ersten chemischen Struktur erzeugt, welche eine bevorzugt im Wesentlichen einheitliche hydrophile oder hydrophobe Benetzungseigenschaft aufweist. Diese Oberfläche wird dann in örtlich begrenzten Teilflächen durch eine lokal begrenzte

Änderung der chemischen Struktur (Endgruppen) in den jeweils anderen Zustand der Benetzungseigenschaft, also von hydrophil nach hydrophob bzw. von hydrophob nach hydrophil, überführt.

- 5 In bevorzugter Ausführungsform ist im Dokument WO 00/21753 Silizium als Halbleiter gewählt. Die Oberfläche wird zunächst in einen hydrophoben Zustand versetzt, wobei sich an der Oberfläche beispielsweise  $\text{SiH-}$ ,  $\text{SiH}_2\text{-}$  und/oder  $\text{SiH}_3\text{-}$ Gruppen befinden. Zur Änderung des hydrophoben Verhaltens wird dann lokal die hydrophobe Endgruppe durch eine hydrophile Endgruppe ausgetauscht oder in eine solche umgewandelt, so dass
- 10 beispielsweise  $\text{SiOH-}$ ,  $\text{SiOSi-}$  und/oder  $\text{SiO-}$ Endgruppen die hydrophoben Endgruppen ersetzen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine alternative Druckform mit Bereichen mit einem starken hydrophoben Zustand vorzuschlagen und ein Verfahren zum lokalen und
- 15 wiederholten Ändern ihrer Benetzungseigenschaften anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Druckform mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 10 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen charakterisiert.

20

- Eine erfindungsgemäße Druckform umfasst eine Oberfläche, welche Silizium aufweist und ein aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten chemischen Zustand verschiedenen chemischen Zustand
- 25 aufweisen. Die erfindungsgemäße Druckform zeichnet sich dadurch aus, dass in wenigstens einem der, bevorzugt in allen hydrophoben Bereichen die Oberfläche Siliziumatome aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische Endgruppe angebunden ist, bevorzugt jeweils eine Anzahl einer bestimmten organischen Endgruppe angebunden ist. Die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen in den Endgruppen
- 30 gebundenen Atome, welche nicht Siliziumatome sind, ist größer als 33,5 u. Die Atommasse ist in relativen Atommasseneinheiten u angegeben. Eine Methylendgruppe hat

etwa 15 u Atommasseneinheiten, eine Methanolendgruppe hat etwa 31 u, ein Fluoratom etwa 19 u.

5 In hydrophoben Bereichen weist die erfindungsgemäße Druckform in vorteilhafter Weise starke hydrophobe Endgruppen auf. Der Unterschied in den Benetzungseigenschaften der hydrophilen und hydrophoben Bereiche kann mit der Wahl einer organischen Endgruppe vielfältig gestaltet, insbesondere sehr kontrastreich oder stark ausgeführt werden.

10 Die Oberfläche der Druckform kann aus reinem Silizium, amorph oder polykristallin oder kristallin bestehen. Neben reinem Silizium können aber auch Siliziumnitridkeramiken oder deren Schichtsysteme verwendet werden. Die Siliziumnitridkeramiken können stöchiometrisch aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oder nicht stöchiometrisch aus Siliziumnitrid ( $\text{Si}_x\text{N}_y$ ) bestehen. Die Siliziumnitridkeramiken können amorph sein. Weiterhin kann die Oberfläche der Druckform aus einer stöchiometrischen oder nicht stöchiometrischen Siliziumoxidkeramik  
15 (Glaskeramik) oder aus einer Mischphase aus Silizium, Sauerstoff und Stickstoff, einer Siliziumoxynitridkeramik ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ) bestehen. In vorteilhafter Weise kann auf derartigen Oberflächen eine große Vielfalt in der Auswahl und möglichen Anordnungen von organischen Endgruppen realisiert, variiert und/oder kontrolliert werden. Insbesondere Siliziumnitridkeramiken können eine größere mechanische Festigkeit als reines Silizium  
20 besitzen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Oberfläche der erfindungsgemäßen Druckform als dünner amorpher Film auf einem metallischen Träger, welcher zum Beispiel Titan (bevorzugt), Aluminium, Chrom oder Gold aufweist, aufgenommen. Insbesondere  
25 kann der Träger ein Metallblech, wie zum Beispiel Titanblech sein. Der Träger kann plattenförmig, zylinderförmig oder hülsenförmig sein. Der amorphe Film ist unter 500 Mikrometer dick, bevorzugt beträgt die Filmdicke 0,5 bis 10 Mikrometer. Alternativ dazu kann die Druckform auch vollständig aus dem amorphen Material bestehen. Ein hydrophiler Zustand einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, kann durch Oxid-  
30 und/oder Hydroxid-Endgruppen, beispielsweise Silanolgruppen ( $\text{SiOH}$ ) realisiert werden. Typischerweise weist eine solche Oberfläche mehrere OH-Gruppen pro Quadratnanometer

(nm<sup>2</sup>) auf. Bei Oberflächen, welche Siliziumnitridkeramiken umfassen, treten neben Silanolgruppen zusätzlich noch hydrophile Silylamin-Endgruppen (-SiNH<sub>2</sub>, = SiNH) an der Oberfläche auf. Dieser Zustand mit ausgeprägter Hydrophilie kann mittels nasschemischer Reaktionen, wie beispielsweise im Dokument WO 00/21753, dessen Offenbarung durch  
5 Bezugnahme in diese Darstellung aufgenommen wird, beschrieben wird, oder durch thermische Aufheizung oder photochemisch, zum Beispiel mittels Ozonisierung in einer normalen Atmosphäre mit Sauerstoff und/oder Wassermolekülen oder mittels Photodissoziation, erreicht werden. Für die thermische Aufheizung kann bevorzugt eine Laserlichtquelle, welche im infraroten oder sichtbaren Spektralbereich emittiert, eingesetzt  
10 werden. Eine photochemische Umsetzung kann mittels UV- oder VUV-Bestrahlung (Vakuum Ultraviolett Bestrahlung mit einer Wellenlänge größer 100 nm und kleiner 200 nm) bewirkt werden.

Ein hydrophober Zustand einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, kann mittels  
15 Wasserstoffterminierung durch Hydrosilane, beispielsweise SiH-, SiH<sub>2</sub>- und/oder SiH<sub>3</sub>-Gruppen, bewirkt werden. Erfindungsgemäß kann die Oberfläche, welche Silizium aufweist, in einen stark hydrophoben Zustand versetzt werden, indem eine Terminierung mit Methyl-Endgruppen, insbesondere -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder ≡ Si-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oder durch Terminierung mit unsubstituierten und/oder teilweise oder vollständig halogenierten,  
20 insbesondere chlorierten oder fluorierten, Alkylendgruppen, beispielsweise CF<sub>3</sub>-Gruppen, durchgeführt wird. In hydrophoben Bereichen können Siliziumatome an der Oberfläche mehrere organische Endgruppen tragen. Anders ausgedrückt, ein Siliziumatom an der Oberfläche kann mehrfach substituiert sein. Die organischen Endgruppen in hydrophoben Bereichen können insbesondere weniger als 21 Kohlenstoffatome aufweisen. Anders  
25 ausgedrückt, die Anzahl der Kohlenstoffatome kann eine natürliche Zahl aus dem Intervall von 1 bis 20 sein (mit Intervallrand). Insbesondere können bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome in einer Kette der organischen Endgruppe vorliegen.

In hydrophoben Bereichen der erfindungsgemäßen Druckform können organische  
30 Endgruppen, insbesondere ring- oder kettenförmige Endgruppen, mittels einer Si-C-Bindung und/oder Si-O-C-Bindung und/oder einer Si-O-Si-C-Bindung angebunden sein.

Im Zusammenhang mit dem erfinderischen Gedanken steht auch ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, wobei die Oberfläche (bevorzugt alle Bereiche der Oberfläche, welche eine Druckfläche bilden) in einen ersten chemischen Zustand mit einer ersten Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge, insbesondere eine Teilmenge aller Bereiche, der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppe der Oberfläche gebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass an Siliziumatomen an der Oberfläche organische Endgruppen derart angebunden werden, dass die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen an der Oberfläche gebundenen Atome, die nicht Siliziumatome sind, größer als 33,5 u ist. Insbesondere kann die erste Benetzungseigenschaft hydrophil und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophob oder die erste Benetzungseigenschaft hydrophob und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophil sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit besonderem Vorteil mit einer Druckform durchgeführt werden, deren Oberfläche amorph ist, polykristallines oder kristallines Silizium oder eine stöchiometrische oder nicht stöchiometrische Siliziumkeramik ist, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff aufweist. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können in hydrophoben Bereichen der Druckform unsubstituierte und/oder halogenierte, beispielsweise teilweise und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Endgruppen, insbesondere Arylendgruppen oder Alkylendgruppen, als organische Endgruppen angebunden werden. Insbesondere können die organischen Endgruppen in den hydrophoben Bereichen  $\text{CH}_3$ -Endgruppen und/oder  $\text{CF}_3$ -Endgruppen sein. Insbesondere können die Kettenmoleküle  $\text{CH}_3$ -Endgruppen und/oder  $\text{CF}_3$ -Endgruppen besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform dient der Erzeugung einer Struktur von hydrophilen und hydrophoben Bereichen auf der Druckform, so dass in einem Offsetdruckverfahren Vervielfältigungen

der Struktur erzeugt werden können. Erfindungsgemäß kann im Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften der zweite chemische Zustand durch lokalisierte Prozessierung mit einer gesteuerten Lichtquelle derart erfolgen, dass der zweite chemische Zustand so erzeugt wird, dass er einer zu druckenden Bildinformation oder deren Negativ (nicht zu druckende Bildinformation) entspricht.

Eine direkte Anbindung von Alkylgruppen oder Fluoralkylgruppen an die Oberfläche der Druckform über Si-C-Bindungen kann durch Photoinitiation von Halogensilanen, beispielsweise  $\text{Cl-Si(CH}_3)_3$ , Alkoholen, Alkenen und/oder Alkinen erfolgen. In Lösung ist eine Anbindung mit reaktiven halogenhaltigen Molekülen wie Iodoform möglich.

Alkoxymonolagen, anders ausgedrückt Alkylgruppen, welche über Si-O-C-Bindungen an der Oberfläche fixiert sind, können über Reaktionen von Alkoholen ( $\text{R-OH}$ ), bevorzugt mit vier oder fünf Kohlenstoffatomen in einer Kette, da diese Substanzen wenig gefährlich für Mensch und Umwelt sind, oder Aldehyden ( $\text{R-CHO}$ ) mit einer wasserstoffterminierten, halogenterminierten oder oxidterminierten Oberfläche, welche Silizium aufweist, erhalten werden. Hierbei ist R eine unsubstituierte Alkylgruppe oder Arylgruppe oder eine teilweise oder vollständig fluorierte Alkylgruppe oder Arylgruppe. Die Kohlenwasserstoffgruppe kann kettenförmig oder ringförmig, insbesondere aromatisch, beispielsweise ein Phenylring ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -) oder ein substituierter Phenylring, sein. Mittels Lichteinwirkung, bevorzugt im UV Spektralbereich, zur photochemischen Aktivierung kann die Reaktion beschleunigt werden. Die kettenförmigen oder ringförmigen aromatischen unsubstituierten oder fluorierten Kohlenstoffendgruppen können eine unterschiedliche Anzahl von Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen.

Eine Anbindung von Alkylgruppen kann alternativ dazu über Si-O-Si-C-Bindungen durch Siloxanchemie mit Alkylchlorsilanen, Alkylalkoxysilanen, und/oder Alkylaminosilanen an einer oxidbedeckten Oberfläche, welche Silizium aufweist, erfolgen. Die unsubstituierte oder fluorierte Alkylgruppe kann eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweisen, an der sich eine  $\text{CH}_3$ - oder eine  $\text{CF}_3$ -Endgruppe oder mehrere  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CF}_3$ -Endgruppen befinden. Anders ausgedrückt, in wenigstens einem



der hydrophoben Bereiche weisen die organischen Endgruppen jeweils eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen auf, an der sich  $\text{CH}_3$ - oder  $\text{CF}_3$ -Gruppen befinden. Das hydrophobe Verhalten wird durch die Länge der Kohlenstoffkette nur wenig beeinflusst. Bei langen Ketten (bis zu 20 Kohlenstoffatomen) kann bei genügend hoher

- 5 Oberflächendichte der organischen Endgruppen und einer geeigneten Kettenstruktur in vorteilhafter Weise eine zusätzliche Stabilisierung durch laterale van der Waals-Wechselwirkungen stattfinden, es kann sich eine selbstorganisierende Monolage (self assembled monolayer, SAM) ausbilden. Für den Druckprozess ist aber schon eine kurze Kohlenstoffkette und eine Anordnung mit einer relativ geringen Oberflächendichte der
- 10 organischen Endgruppen, eine typische Konzentration liegt zwischen  $10^{14}$  und  $10^{11}$  Endgruppen pro  $\text{cm}^2$ , insbesondere zwischen  $5 \cdot 10^{12}$  und  $5 \cdot 10^{11}$  Endgruppen pro  $\text{cm}^2$ , ausreichend. Eine ausreichend hohe Konzentration muss erreicht werden, um eine hinreichend starke Hydrophobie zu erzielen, gleichzeitig soll die Konzentration so gering wie möglich beziehungsweise notwendig sein, da in vorteilhafter Weise eine nachfolgende
- 15 Entfernung der organischen Endgruppen bei kleinen Endgruppenmolekülen und/oder niedriger Oberflächendichte erleichtert wird.

Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Anbindung von methyl- und/oder methylenhaltigen und/oder fluorhaltigen hydrophoben organischen Endgruppen an der

20 Oberfläche einer Druckform kann in einer Reaktion mit wesentlich reaktiveren, insbesondere radikalischen, Ausgangsmolekülen erreicht werden. Beispielsweise kann eine organische Endgruppe durch Reaktion mit Iodoform und/oder mit Trimethylenmethan-Derivaten, welche in einem Triplett und/oder einem dipolaren Singulett-Zustand auftreten können, angebunden werden. Für die praktische Handhabung derart reaktiver Substanzen

25 ist es vorteilhaft, ein stabiles Precursor-Molekül einzusetzen. In vorteilhafter Weise ist das das 1,1-Dialkoxy-2-Methylencyclopropan (DMCP). Aus Methylencyclopropan-Derivaten können auf thermischem Wege oder durch Bestrahlung dipolare Trimethylen-Derivate erzeugt werden. Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Beispiele dargestellt.

Das erste Beispiel betrifft eine Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-C-Bindungen.

5      Reaktive Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Alkene und/oder Alkine, können mittels Photoaktivierung direkt an Silizium unter Bildung von Si-C-Bindungen angelagert werden ( $\equiv$  Si-R). In anderen Worten ausgedrückt, an Siliziumoberflächenatomen werden R-Endgruppen gebildet oder angebunden, wobei R eine Aryl- oder Alkylgruppe bedeutet. Der Ausgangspunkt für eine solche Anbindung ist eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche. Ein Verfahren, wie eine derartige wasserstoffterminierte  
10      Siliziumoberfläche erhalten werden kann, ist im Dokument WO 00/21753 beschrieben. Dieses Dokument wird durch Bezugnahme in den Offenbarungsgehalt dieser Darstellung aufgenommen. Dem Problem des relativ langsamen Reaktionsverlaufs, bei dem unter normalen Bedingungen gleichzeitig eine partielle Oxidation der Siliziumoberfläche einsetzen kann, kann mittels Einsatz reiner Chemikalien  
15      und reaktiver Precursor-Moleküle, beispielsweise von Radikalen, begegnet werden. Beim Einsatz derartiger reaktiver Precursor-Moleküle ergibt sich eine erhebliche Beschleunigung des Alkylierungsprozesses.

20      Ausgehend von einer im Wesentlichen gleichmäßigen stabilen Terminierung der Oberfläche mit Aryl- oder Alkylgruppen bzw. fluorierten Aryl- oder Alkylgruppen kann zur Bebilderung mit Laserstrahlung die Oberfläche räumlich selektiv, das heißt in Teilbereichen, oxidiert und damit hydrophiliert werden. Schließlich kann eine Löschung des Bildes erreicht werden, indem die gesamte Oberfläche oxidiert und/oder wieder wasserstoffterminiert wird, so dass der Ausgangszustand zurückerhalten wird.

25      In einer ersten Ausführungsform eines Verfahrens zur Bebilderung mit hydrophilen Domänen, das heißt zur Änderung der Benetzungseigenschaft von hydrophob in die Benetzungseigenschaft hydrophil, mit einem Laser im infraroten, sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich in der Atmosphäre werden Aryl- beziehungsweise  
30      Alkylendgruppen, insbesondere Methyl- bzw. Fluormethylendgruppen, je nach Strahlungsleistung und Wellenlänge sowie mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome in

der organischen Endgruppe nicht immer vollständig, sondern nur teilweise oxidiert und abgetragen. Die verbleibenden Methylen-, Methyl- bzw. Fluormethyldgruppen werden jedoch zu Aldehyd- bzw. Carboxyl-Gruppen oxidiert und damit ebenfalls hydrophil.

- 5 Werden sehr einfache Endgruppenmoleküle und/oder ein UV-Laser oder ein VUV-Laser (Vakuum UV, also insbesondere mit einer Wellenlänge kürzer als 200 nm) verwendet, so kann in einer alternativen zweiten, effektiven Ausführungsform des Verfahrens zur
- 10 Bebilderung beim Bebilderungsschritt mit hydrophilen Domänen oder Teilbereichen die gesamte Endgruppe bis zum Silizium oder zu den Si-O-Si-Bindungen entfernt werden, indem bei der Photodegradierung alle C-C- und C-H-Bindungen dissoziiert und oxidiert werden. Wegen der Mitwirkung von Sauerstoff fallen als flüchtige Reaktionsprodukte der induzierten Radikalreaktionen hauptsächlich  $H_2O$  und  $CO_2$  und eventuell auch CO an. An der derart freigelegten Siliziumoberfläche entstehen hydrophile Gruppen, wie beispielsweise Silanolgruppen. Für den Fall einer Oberfläche aus einer Siliziumnitrid-
- 15 Keramik können zusätzlich Silylamin-Gruppen entstehen. Für eine leichte Entfernung ist es somit sinnvoll, die Alkylgruppen möglichst kurzkettig zu wählen. Bevorzugt sind Kettenlängen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Für eine neue Bebilderung werden die Alkylgruppen vollständig entfernt. Eine Entfernung kann photochemisch mit UV- oder VUV-Lichtquellen, insbesondere Lasern, oder photothermisch mit infraroten oder
- 20 sichtbaren Lichtquellen, insbesondere Lasern, erreicht werden.

Ein zweites Beispiel bezieht sich auf die Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Aryl- oder Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-O-C-Bindungen.

- 25 Auf der Basis von Reaktionen von primären Alkoholen ( $R-OH$ ) und/oder sekundären Alkoholen ( $R-(OH)_2$ ) und/oder Aldehyden ( $R-CHO$ ) mit einer wasserstoffterminierten, halogenterminierten oder oxidterminierten Siliziumoberfläche erfolgt die Anbindung des Arylrestes oder Alkylrestes bzw. Fluoralkylrestes an die Oberfläche über eine Sauerstoffbrücke an den Kohlenstoff ( $Si-O-R$ ). Es entsteht damit eine hydrophobe
- 30 Oberfläche mit Aryl- oder Alkylendgruppen bzw. fluorierten Alkylendgruppen, welche wie bereits beim ersten Beispiel beschrieben mit hydrophilen Bereichen bebildert werden kann.

Sekundäre Alkohole mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen sind bevorzugt. Die sekundären Alkohole können unter bestimmten Bedingungen O-Brückenbindungen zwischen zwei organischen Endgruppen bilden, so dass der modifizierten Oberfläche zusätzliche Stabilität verliehen wird. Entsprechend den im ersten Beispiel beschriebenen Prozessen kann die

5 Ausgangsterminierung wieder hergestellt werden.

Das dritte Beispiel bezieht sich auf eine Anbindung einer hydrophoben Schicht mit Aryl- oder Alkylendgruppen bzw. Fluoralkylendgruppen mittels Si-O-Si-C-Bindungen.

10 Ausgangspunkt ist eine oxidierte hydrophile Silizium-, Siliziumoxid- oder Siliziumnitrid-Oberfläche, welche beispielsweise mit Silanol- und/oder Silylamin-Gruppen bedeckt ist. Auf dieser Oberfläche werden Moleküle mit hydrophoben Alkylendgruppen bzw. fluorierten Alkylendgruppen chemisorbiert (Si-O-Si-R). Diese hydrophobe Oberfläche kann mit Alkyltrimethoxisilanen, beispielsweise  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$ , oder

15 Fluoralkylmethoxisilanen, beispielsweise  $\text{CF}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si-(OCH}_3\text{)}_3$ , hergestellt werden. Dabei können die Siliziumatome der Si-O-Si-Ankergruppe zusätzlich über Sauerstoffbrücken untereinander vernetzt sein. Alternativ dazu reagieren Halogenatome oder  $\text{NR}_2\text{-OH-}$  oder OR-Gruppen von mono-, di- oder trifunktionalen Alkyldimethylsilanen, beispielsweise unter Bildung von Alkyldimethylsilylgruppen (Si-O-

20 Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-R, insbesondere Si-O-Si-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>). Die Oberflächendichte der Anker- bzw. der terminierenden organischen Endgruppenmoleküle muss dabei nicht der Dichte der Siliziumoberflächenatome entsprechen, sondern kann geringer sein. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydrophobisierung der Oberfläche kann mit ungesättigten Verbindungen, wie beispielsweise Trimethylenmethan-Derivaten erreicht

25 werden. Eine Bebilderung der hydrophoben Druckform in hydrophile Teilbereiche oder Domänen kann mittels Laser, wie bereits beim ersten Beispiel beschrieben, erreicht werden. Der hydrophile Ausgangszustand wird durch eine lichtinduzierte, insbesondere laserinduzierte Oxidation der gesamten Oberfläche zurückgehalten.

30 Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen der Erfindung werden anhand der nachfolgenden Figur sowie deren Beschreibung dargestellt.

Es zeigt:

Fig. 1 die schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5

In Fig. 1 ist schematisch das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt. Eine Druckform 10 ist plattenförmig ausgeführt und kann von einem Druckformzylinder, insbesondere in einer Druckmaschine aufgenommen werden. Die Druckform 10 hat eine Oberfläche 12, welche Silizium aufweist. Diese Druckform 10 ist im Ausgangszustand insbesondere nach ihrem  
10 Herstellungsprozess üblicherweise mit einer nativen, wenige Nanometer dicken Oxidschicht bedeckt.

10

15

In einem ersten erfindungsgemäßen Verfahrensschritt wird die Druckform 10 mit einer definierten im Wesentlichen hydrophoben Oberfläche versehen. Die Oberfläche 12 der  
15 Druckform 10 wird zu diesem Zweck mit organischen Endgruppen oder fluorierten organischen Endgruppen terminiert. Es werden die freien Valenzen der Siliziumoberflächenatome mit den entsprechenden Endgruppen, insbesondere Arylendgruppen, Alkylendgruppen oder Fluoralkyl-Endgruppen, abgesättigt.

20

25

30

Der hydrophobe Bereich 14 der Druckform 10 wird nun in einem weiteren Verfahrensschritt in Teilbereichen hydrophiliert. Dieses kann beispielsweise mit einer der oben angegebenen chemischen Reaktionen, insbesondere gemäß den Beispielen 1 bis 3, erfolgen. Für eine lokale Modifizierung der hydrophoben Oberfläche 14 haben sich zwei Verfahren als besonders geeignet herausgestellt. Wie in Fig. 1 beispielhaft gezeigt, kann  
25 lokal Energie mittels eines Lasers 16 zugeführt werden, so dass der chemische Umwandlungsprozess ausgelöst wird. Besonders geeignet dafür sind gepulste Laser, welche einen kleinen Strahlquerschnitt aufweisen, so dass die chemische Umsetzung in einem räumlich begrenzten Bereich durchgeführt werden kann. Dieser kann kleiner als der Strahlquerschnitt sein. Beispielsweise erzeugt ein Fluorlaser VUV-Licht mit einer  
30 Wellenlänge von etwa 157 nm. Licht mit kurzer Wellenlänge in diesem Spektralbereich können alternativ dazu mit nichtlinearen optischen Prozessen aus Licht mit längerer

Wellenlänge erzeugt werden. Mit diesem Laser oder einer anderen kurzwelligen Strahlungsquelle kann für eine photochemische Oberflächenmodifikation erreicht werden. Für eine photothermische Modifikation kommen, wie oben bereits erwähnt, eine Vielzahl von Lichtwellenlängen in Frage, beispielsweise können Gaslaser (Excimerlaser) oder  
5 Festkörperlaser (zum Beispiel frequenzvervielfachte Nd-Laser) oder Diodenlaser eingesetzt werden.

Durch eine Steuerungseinheit 18 wird der Laser 16 angesteuert. Es sind Mittel zur Erzeugung einer Relativbewegung zwischen Laser 16 und Druckform 10 derart  
10 vorgesehen, dass der vom Laser 16 emittierte Lichtstrahl 20 alle Punkte der Oberfläche der Druckform 10, welche die Druckfläche darstellen, wenigstens einmal überstrichen werden oder erreicht werden können. Beispielsweise kann die Druckform 10 auf einem Druckformzylinder in einer Druckmaschine aufgebracht oder aufgenommen sein, so dass durch die Rotation des Zylinders um seine Symmetrieachse und eine Translation des Lasers  
15 16 im Wesentlichen parallel zur Symmetrieachse des Zylinders der Lichtstrahl 20 die gesamte Oberfläche der Druckform 10 überstreichen kann. Der Lichtstrahl 20 bzw. der Laser 16 wird, während er über die Druckform geführt wird, ein- und ausgeschaltet oder ein- und ausgeblendet, so dass ein zu druckendes Muster 22 oder das Negativ des Musters als ein hydrophiles Bild in der hydrophoben Oberfläche eingebracht werden kann.  
20 Normalerweise ist diese molekulare Eigenschaftsänderung auf der Oberfläche der Druckform 10 mit bloßem Auge nicht zu erkennen, da es sich um eine mikroskopische Modifikation der Oberfläche handelt. Das aufgebrachte zu druckende Muster 22 entspricht einem Vorlagenbild 21, welches auf unterschiedliche Weise erzeugt werden kann. Beispielsweise kann ein Vorlagenbild 21 mit einem Digitalisierungsverfahren oder direkt,  
25 beispielsweise mit Hilfe eines Graphikprogramms oder einer digitalen Kamera, erzeugt werden. Üblicherweise werden die Vorlagenbilder 21 in einem sogenannten RIP (raster imaging processor) verarbeitet und gespeichert. Der Speicher kann innerhalb oder außerhalb der Steuerungseinheit 18 liegen. Basierend auf den im RIP ermittelten und gespeicherten Daten wird dann der Lichtstrahl 20 so gesteuert, dass das zu druckende  
30 Muster 22 auf der Druckform 10 aufgebracht wird.

- Um ein auf diese Art und Weise erzeugtes hydrophiles Bild in einer hydrophilen Oberfläche 14 zu löschen, kann in einem weiteren Verfahrensschritt in einer ersten Ausführungsform auf alle weiteren Punkte der hydrophoben Oberfläche 14 lokal Energie mit Hilfe des Lasers 16 zugeführt werden, so dass schließlich die gesamte Oberfläche der Druckform 14 hydrophiliert und damit modifiziert, insbesondere unstrukturiert, ist. In einer zweiten Ausführungsform kann Energie breitflächig etwa mit einer Lampe, beispielsweise einer UV-Lampe, insbesondere kommerziell verfügbaren Excimer-Lampen mit verschiedenen UV-Wellenlängen, zugeführt werden.
- 10 Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens, in verschiedenen Ausführungsformen, lässt sich eine hydrophobe Oberfläche 14 der Druckform 10 durch lokale photoinduzierte Reaktionsprozesse in Teilbereichen in einen veränderten, zweiten chemischen Zustand, insbesondere hydrophilen Zustand überführen. Die Oberfläche der Druckform 10 kann auch großflächig in entweder den ersten chemischen Zustand oder den zweiten chemischen Zustand versetzt werden, so dass ein zu druckendes Muster 22 wieder entfernt wird und eine erneute Strukturierung vorgenommen werden kann. Die Druckform 10 kann auch als wiederbeschreibbare Druckform oder wiederverwendbare Druckform bezeichnet werden.
- 15

## BEZUGSZEICHENLISTE

- 10 Druckform
- 12 Oberfläche
- 14 hydrophober Bereich
- 16 Laser
- 18 Steuereinheit
- 20 Lichtstrahl
- 21 Vorlage
- 22 zu druckendes Muster



## PATENTANSPRÜCHE

1. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist und ein aus hydrophilen  
5 und hydrophoben Bereichen bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen  
Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen  
zweiten, vom ersten Zustand verschiedenen chemischen Zustand aufweisen,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die Oberfläche Siliziumatome  
10 aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische Endgruppe angebunden ist,  
wobei die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen in den Endgruppen  
gebundenen Atome, die nicht Siliziumatome sind, größer als 33,5 u ist.
2. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß Anspruch 1,  
15 **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
dass die Oberfläche amorphes, polykristallines oder kristallines Silizium oder eine  
stöchiometrische oder nicht stöchiometrische Siliziumkeramik, welche Sauerstoff  
und/oder Stickstoff aufweist, ist.
- 20 3. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß Anspruch 1  
oder 2,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
dass die Oberfläche als dünner amorpher Film auf einem metallischen Träger  
aufgenommen ist.
- 25 4. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß einem der  
vorstehenden Ansprüche,  
**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**  
dass in wenigstens einem der hydrophilen Bereiche die Oberfläche Siliziumatome  
30 aufweist, an denen Oxid- und/oder Hydroxy- und/oder Silylamin- und/oder Aldehyd-  
und/oder Carboxyl-Endgruppen angebunden sind.

5. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

- 5 dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen unsubstituierte und/oder teilweise chlorierte und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Endgruppen sind.

6. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß Anspruch 5,

**dadurch gekennzeichnet,**

- 10 dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen jeweils eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen aufweisen, an der sich CH<sub>3</sub>- oder CF<sub>3</sub>-Gruppen befinden.

7. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

- 15 dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen weniger als 21 Kohlenstoffatome aufweisen.

- 20 8. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

- 25 dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche die organischen Endgruppen mittels einer Si-C-Bindung und/oder einer Si-O-C-Bindung und/oder einer Si-O-Si-C-Bindung angebunden sind.

9. Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, gemäß einem der vorstehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

- 30 dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche Siliziumatome an der Oberfläche mehrere organische Endgruppen tragen.

10. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform mit einer Oberfläche, welche Silizium aufweist, wobei die Oberfläche in einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche gebracht wird,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass an Siliziumatomen an der hydrophoben Oberfläche organische Endgruppen derart angebunden werden, dass die Summe der Atommasse der an den Siliziumatomen in den Endgruppen gebundenen Atome, die nicht Siliziumatome sind, größer als 33,5 u ist.

11. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß Anspruch 10,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass die erste Benetzungseigenschaft hydrophil und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophob oder die erste Benetzungseigenschaft hydrophob und die zweite Benetzungseigenschaft hydrophil ist.

12. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß Anspruch 10 oder 11,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass die Oberfläche amorph ist, polykristallines oder kristallines Silizium oder eine stöchiometrische oder nicht stöchiometrische Siliziumkeramik, welche Sauerstoff und/oder Stickstoff aufweist, ist.

13. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 12,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche unsubstituierte und/oder teilweise chlorierte und/oder vollständig chlorierte und/oder teilweise fluorierte und/oder vollständig fluorierte Alkylendgruppen als organische Endgruppen angebunden werden.

5

14. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß Anspruch 13,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass in wenigstens einem der hydrophoben Bereiche Ketten von mehreren Kohlenstoffatomen, an der sich CH<sub>3</sub>- oder CF<sub>3</sub>-Gruppen befinden, als organische Endgruppen angebunden werden.

10

15. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 14,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass der zweite chemische Zustand durch lokalisierte Prozessierung mit einer gesteuerten Lichtquelle derart erfolgt, dass der zweite chemische Zustand so erzeugt wird, dass er einer zu druckenden Bildinformation oder deren Negativ entspricht.

15

- 20 16. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 15,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass der chemische Zustand mit hydrophiler Benetzungseigenschaft durch thermische Aufheizung oder photochemisch erreicht wird.

20

25

17. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 16,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass Arylgruppen und/oder Alkylgruppen und/oder Fluoralkylgruppen und/oder Chloralkylgruppen über eine Si-C-Bindung durch Photoinitiiierung von Halogensilanen, Alkoholen, Alkenen oder Alkinen angebunden werden.

30

18. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 16,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

- 5 dass organische Endgruppen durch Reaktion mit Iodoform und/oder Trimethylenmethan-Derivaten und/oder Methylencyclopropan-Derivaten und/oder 1,1-Dialkoxy-2-Methylencyclopropan (DMCP) angebunden werden.

- 10 19. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 16,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

- 15 dass Arylgruppen und/oder Alkylgruppen über eine Si-O-C-Bindung durch Reaktion von primären Alkoholen und/oder sekundären Alkoholen und/oder Aldehyden angebunden werden.

- 20 20. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß Anspruch 19,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

- dass mittels Lichteinwirkung die Reaktion beschleunigt wird.

- 25 21. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 10 bis 16,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

- 25 dass Alkylgruppen über eine Si-O-Si-C-Bindung durch Reaktion mit Alkylalkoxysilanen, Alkylalkaminosilanen und/oder Alkylchlorsilanen angebunden werden.

- 30 22. Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften einer Druckform gemäß Anspruch 21,

**d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,**

dass Alkylgruppen über eine Si-O-Si-C-Bindung durch Reaktion mit Alkyltrimethoxysilanen und/oder Fluoralkylmethoxysilanen angebunden werden.

## ZUSAMMENFASSUNG

- Es wird eine Druckform mit einer Oberfläche aus reinem Silizium oder aus einer
- 5 Siliziumkeramik vorgeschlagen, welche ein aus hydrophilen und hydrophoben bestehendes Muster trägt, wobei die hydrophilen Bereiche einen ersten chemischen Zustand und die hydrophoben Bereiche einen zweiten, vom ersten chemischen Zustand verschiedenen chemischen Zustand aufweisen, wobei in hydrophoben Bereichen die Oberfläche Siliziumatome aufweist, an denen jeweils wenigstens eine organische Endgruppe
- 10 angebunden ist. Die organische Endgruppe kann insbesondere eine unsubstituierte oder halogenierte Arylendgruppe oder Alkylendgruppe und über eine Si-C-, Si-O-C- oder Si-O-Si-C-Bindung angebracht sein. Es wird des Weiteren ein Verfahren zum Ändern der Benetzungseigenschaften der Druckform offenbart, wobei die Oberfläche in einen ersten chemischen Zustand mit erster Benetzungseigenschaft gebracht wird und eine Teilmenge
- 15 aller Bereiche der Oberfläche in einen zweiten chemischen Zustand mit zweiter Benetzungseigenschaft durch Änderung der chemischen Endgruppen der Oberfläche gebracht wird.

(Fig. 1)

